

Poly:carboxylic acids high yield prodn., used as (co) builders for detergent compsns. - comprises oxidising polysaccharide(s) with nitrogen di:oxide and di:nitrogen:tetra:oxide, in the presence of oxygen and opt. partly neutralising carboxylic gps.

Patent Number : DE4203923

International patents classification : C07G-017/00 C08B-031/18 C08B-037/00 C08B-015/04 C08B-035/00 C11D-003/04 C11D-003/22

• **Abstract :**

DE4203923 A Prod. of polycarboxylic acids (I) or their salts is effected by: (a) oxidising polysaccharides (II) with NO₂/N₂O₄ to convert CH₂OH gps. to COOH and opt. (b) at least partly neutralising the COOH gps.. (a) is effected at above room temp. in the presence of O₂. Pref. (II) is a native polyglucosan, pref. starch and/or cellulose, esp. potato, wheat, maize and/or tapioca starch. (a) is pref. at 30-70 (esp. 40-60) deg.C and 1-10 (esp. 2-6) bar in a closed reactor. (II) is pref. suspended in a halogenated hydrocarbon solvent, esp. CCl₄. The reactor is pref. initially pressurised with O₂, air, an inert gas (esp. N₂, He, Ar and/or CO₂) or an inert gas contg. 1-30 (esp. 3-10) vol.% O₂. The O₂ partial pressure is 0.1-10 (esp. 0.5-6) bar. The pref. NO₂:CH₂OH molar ratio is up to 2:1 (esp. 0.1-1:1). The reaction is pref. continued until at least 15 (esp. at least 25) mole-% of the CH₂OH gps. are oxidised to COOH. (b) is pref. effected by treatment with an aq. soln. of an alkali metal hydroxide, NH₄OH or an organic base.

USE/ADVANTAGE - (I) are useful as builders or co-builders in detergent compsns., esp. as co-builders in amts. of 0.5-10 (esp. 2-7) wt.% together with a zeolite builder, esp. where the builder is zeolite A and the ratio of zeolite to (I) is 3-4:1. The process gives high yields in shorter reaction times than prior art processes (cf. US2472590). (Dwg.0/0)

EP-625992 B A process for the production of polycarboxylic acids or salts thereof from polysaccharides by oxidation with nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide with at least partial conversion of the primary alcohol groups of the polysaccharides into carboxyl groups and optionally at least partial neutralisation of the carboxylic acid groups formed, the oxidation reaction being carried out in a closed reaction system in the presence of oxygen under pressures of 2 bar to 10 bar and at a temperature of at least 30 deg.C, characterised in that nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide is used in such quantities that, in the event of a theoretically complete shift of the equilibrium onto the nitrogen dioxide side, the nitrogen dioxide is present in quantities of at most 2 mole equivalents, based on the content of monomer unit of the polysaccharide containing one primary alcohol group. (Dwg.0/0)

US5541316 A A process for the prodn. of polycarboxylic acids or salts comprises oxidising a polysaccharide with nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide with at least partial conversion of the prim. alcohol gps. of the polysaccharides into carboxyl gps. and opt. at least partial neutralisation of the carboxylic acid gps. formed, the oxidising being carried out in a closed reaction system in the presence of a gas comprising oxygen under a pressure of 2-10 bar and at a temp. above room temp. to form the polycarboxylic acid, where nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide is used in such a quantity that, in the event of a theoretically complete shift of the equilibrium to nitrogen dioxide, the nitrogen dioxide would be present in a quantity of at most 2 mol. equivs., based on the content of monomer units of the polysaccharide contg. one prim. alcohol group. (Dwg.0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : DE4203923 A1 19930812 DW1993-33 C08B-031/18 6p * AP: 1992DE-4203923 19920211

WO9316110 A1 19930819 DW1993-34 C08B-037/00 Ger 20p AP: 1993WO-EP00244 19930203 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE EP-625992 A1 19941130 DW1995-01 C08B-037/00 Ger FD: Based on WO9316110 AP: 1993EP-0917384 19930203; 1993WO-EP00244 19930203 DSR: BE CH DE ES FR GB IT LI NL JP07503495 W 19950413 DW1995-23 C08B-037/00 6p FD: Based on WO9316110 AP: 1993JP-0513737 19930203; 1993WO-EP00244 19930203

US5541316 A 19960730 DW1996-36 C07G-017/00 6p FD: Based on WO9316110 AP: 1993WO-EP00244 19930203; 1994US-0256882 19940728 EP-625992 B1 19970528 DW1997-26 C08B-037/00 Ger 12p FD: Based on WO9316110 AP: 1993EP-0917384 19930203; 1993WO-EP00244 19930203 DSR: BE CH DE ES FR GB IT LI NL DE59306602 G 19970703 DW1997-32 C08B-037/00 FD: Based on EP-625992; Based on WO9316110 AP: 1993DE-5006602 19930203; 1993EP-0917384 19930203; 1993WO-EP00244 19930203

ES2101332 T3 19970701 DW1997-36 C08B-037/00 FD: Based on EP-625992 AP: 1993EP-0917384 19930203

Priority n° : 1992DE-4203923 19920211

Covered countries : 19

Publications count : 8

Cited patents : DE-941282; DE-967144; EP-455522; US2472590; US3478752

• **Accession codes :**

Accession N° : 1993-259656 [33]
Sec. Acc. n° CPI : C1993-115291

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A03-A01 A10-E11
A10-E23 A12-W12A A12-W12B D11-B03
Derwent Classes : A97 D25

• **Update codes :**

Basic update code : 1993-33
Equiv. update code : 1993-34; 1995-01;
1995-23; 1996-36; 1997-26; 1997-32; 1997-36



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08B 37/00, 31/18, 15/04 C11D 3/22	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/16110 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. August 1993 (19.08.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00244 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. Februar 1993 (03.02.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 03 923.1 11. Februar 1992 (11.02.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : ENGELSKIRCHEN, Konrad [DE/DE]; Gonellastraße 24, D-4005 Meerbusch (DE). FISCHER, Herbert [DE/DE]; Neustädter Weg 29, D-4000 Düsseldorf 1 (DE). VERHOLT, Hans-Wilhelm [DE/DE]; An der Eicher 5, D-4018 Langenfeld (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYSACCHARIDE-BASED POLYCARBOXYLATES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYCARBOXYLATEN AUF POLYSACCHARID-BASIS (57) Abstract <p>In a process for producing polycarboxylic acids or their salts from polysaccharides by oxidation with nitrogen dioxide/dinitrogen tetroxide with the conversion of at least a part of the primary alcohol groups of the polysaccharides into carboxyl groups and where appropriate the at least partial neutralisation of the carboxylic acid groups produced, the reaction time required is to be shortened and the necessary quantity of nitrogen dioxide reduced. This is essentially attained in that the oxidation reaction is accomplished at above room temperature in the presence of oxygen. The resultant polycarboxylates are, for instance, used as builders or co-builders in washing or cleaning agents.</p> (57) Zusammenfassung <p>Bei einem Verfahren zur Herstellung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen aus Polysacchariden durch Oxidation mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid unter Umwandlung zumindest eines Teils der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen sowie gegebenenfalls wenigstens anteilsweiser Neutralisation der entstehenden Carbonsäuregruppen sollte die erforderliche Reaktionszeit verkürzt und die benötigte Stickstoffdioxidmenge verringert werden. Dies gelang im wesentlichen dadurch, daß die Oxidationsreaktion bei einer Temperatur oberhalb Raumtemperatur in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt wurde. Die entstehenden Polycarboxylate werden beispielsweise als Builder oder Co-Builder in Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Cote d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Verfahren zur Herstellung von Polycarboxylaten auf Polysaccharid-Basis

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polycarboxylaten durch selektive Oxidation von Polysacchariden mit Stickstoffdioxid sowie die Verwendung solcherart hergestellter Polycarboxylate als Builder beziehungsweise Co-Builders in Wasch- oder Reinigungsmitteln.

Zur Herstellung von Polycarboxylaten durch oxidative Behandlung von Polysacchariden, beispielsweise Cellulose, Stärke und Dextrinen, besteht umfangreiches Wissen. Verwiesen wird beispielsweise auf Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie", Thieme-Verlag, Stuttgart (1987) Bd. E 20, Makromolekulare Stoffe, hier das Unterkapitel "Polysaccharid-Derivate" bearbeitet von Dr. K. Engelskirchen, a.a.O. Seite 2042 ff, insbesondere Seite 2124 ff (Oxidationsprodukte der Cellulose) und Seite 2166 ff (Oxidisierte Stärken). Verwiesen sei weiter auf die Veröffentlichung "Cellulose Chemistry and Its Applications" (1983), John Wiley & Sons, Chichester, GB, dort insbesondere T.P.Nevell, "Oxidation of Cellulose" (Kapitel 10) sowie die umfangreiche dort zitierte Literatur, a.a.O. Seite 262 bis 265.

Grob zusammenfassend gilt: Eine Vielzahl von Oxidationsmitteln ist für die Oxidation von Polysacchariden, insbesondere von ausschließlich aus Glucose aufgebauten Polyglucosanen gebräuchlich. Genannt seien beispielsweise (Luft)-Sauerstoff, Wasserstoff-Peroxid, Natriumhypochlorit beziehungsweise -bromit, Periodsäure beziehungsweise Periodate, Blei(IV)-Acetat, Stickstoffdioxid und Cer(IV)-Salze. Diese Oxidationsmittel reagieren sehr unterschiedlich mit den Anhydroglucoseeinheiten, vgl. beispielsweise die Formelbilder in Houben-Weyl a.a.O. Seite 2124. So bewirken beispielsweise Perjodate oder Blei(IV)-Acetat eine C-C Spaltung der Anhydroglucose-Ringe; man erhält aus Cellulose die sogenannte 2,3-Dialdehydcellulose und analog aus Stärke Dialdehydstärke. Bekannt ist außerdem, daß bei der Einwirkung von Stickstoffdioxid auf Cellulose die Oxidation der primären Alkoholgruppe zur Carboxylgruppe die weit überwiegende Reaktion ist. Das Oxidationsmittel, in der Regel im Gleichgewicht mit Distickstofftetroxid vorliegend, kann dabei gasförmig oder gelöst in einem inerten organischen Lösungsmittel eingesetzt werden, vgl. auch hier Houben-Weyl a.a.O. Seite

...

2125 und die dort in diesem Zusammenhang genannte Primärliteratur. Auch von der Stärke ausgehend lassen sich entsprechend weitgehend selektive Oxidationen der primären Alkoholgruppe der Anhydroglucoseeinheiten zur Carboxylgruppe bewerkstelligen. So ist aus der US-amerikanischen Patentschrift US 2 472 590 die Oxidation von Stärke mit gasförmigem oder in Wasser beziehungsweise in verschiedenen organischen Lösungsmitteln gelöstem Stickstoffdioxid bei Raumtemperatur und Normaldruck bekannt.

Unter diesen Bedingungen erhält man die annähernd vollständige Umwandlung der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen erst nach sehr langen Reaktionszeiten, die unter Umständen bis zu mehreren Tagen betragen können. Außerdem werden bei den bekannten Verfahren hohe Stickstoffdioxidmengen, bezogen auf zu oxidierendes Polysaccharid, benötigt.

Die vorliegende Erfindung will eine Verbesserung der Herstellung derartiger Oxidationsprodukte von Polysacchariden ermöglichen, um ihre Verfügbarkeit zu sichern, da die entstehenden Polycarboxylate als potentielle Inhaltsstoffe, insbesondere als Builder- beziehungsweise Co-Builder-Komponenten, für Wasch- und Reinigungsmittel in Frage kommen. Dies gilt auch für die Salze derartiger Polycarboxylate, insbesondere ihre wasserlöslichen Salze, da der Einsatz von oxidierten Polysaccharidverbindungen zur Waschkraftverstärkung von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln an sich seit Jahrzehnten bekannt und immer wieder untersucht worden ist. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die niederländische Patentschriften NL 69 883 und NL 78 087. Der Ersatz von Builder-Systemen auf Phosphatbasis durch mit Lewis-Säuren behandelter 6-Carboxycellulose wird in den US-amerikanischen Patentschriften US 3 740 339 und US 3 790 561 beschrieben. Auch die niederländische Patentanmeldung NL 70/02 500 will oxidierte Polysaccharid-Derivate als Builder-System zur Steigerung der Waschkraft in insbesondere Textilwaschmitteln einsetzen. Hier ist allerdings nicht auf selektiv am C₆-Atom oxidierte Derivate, sondern auf durch substantielle Spaltung der Anhydroglucoseeinheiten zwischen C₂ und C₃ entstehende Oxidationsprodukte abgestellt. Schließlich beschreibt die europäische Patentanmeldung EP 425 369 tensidhaltige Stoffgemische zur Textilwäsche, die ein Builder-System aus konventioneller Phosphatverbindung,

...

Zeolith und Oxidationsprodukten von Cellulose, Stärke oder Glucosesirup enthalten. Nachvollziehbare Angaben zur Herstellung der dort beschriebenen oxidierten Saccharidverbindungen sind nicht angegeben. Außerdem wird eine Stabilisierung der primär anfallenden Polysaccharidoxiate durch eine katalytische Hydrierung als wünschenswert bezeichnet.

Die erfindungsgemäße Lehre geht von der überraschenden Erkenntnis aus, daß Polycarboxylate aus Polysacchariden in einem einfachen Verfahren kostengünstig in hohen Ausbeuten zu gewinnen sind, wenn die Oxidationsreaktion mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid in Gegenwart von Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wird. Die Formulierung "Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid" steht dabei für das unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen vorliegende Gleichgewichtsgemisch aus Stickstoffdioxid und seinem Dimeren Distickstofftetroxid.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen aus Polysacchariden durch Oxidation mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid unter Umwandlung zumindest eines Teils der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen sowie gegebenenfalls wenigstens anteilsweiser Neutralisation der entstehenden Carbonsäuregruppen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Oxidationsreaktion bei einer Temperatur oberhalb Raumtemperatur in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt wird. Als Obergrenze des Temperaturbereiches kann dabei eine Temperatur von 150 °C gelten, da bei höheren Temperaturen zunehmend Zersetzung beobachtet wurde.

Die Oxidationsreaktion wird daher vorzugsweise bei Temperaturen von 30 °C bis 70 °C, insbesondere von 40 °C bis 60 °C durchgeführt. Besonders gute Ergebnisse erzielt man bei Durchführung der Oxidation in einem geschlossenen Reaktionssystem bei Drucken von 1 bar bis 10 bar, insbesondere von 2 bar bis 6 bar, gemessen bei der Reaktionstemperatur. Diese Drucke im Reaktionsgefäß werden erfindungsgemäß durch Aufpressen von gasförmigem Sauerstoff, allein oder im Gemisch mit unter den Reaktionsbedingungen inertem Gas, eingestellt. Dabei wird die Oxidationsreaktion des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise so geführt, daß der Sauerstoff-Partialdruck im Reaktionssystem 0,1 bar bis 9 bar, insbesondere 0,5 bar bis

...

6 bar, beträgt. Das Aufpressen kann einmalig beim Reaktionsbeginn oder mehrfach, gewünschtenfalls kontinuierlich, während der Reaktion erfolgen. Bei letztgenannter Reaktionsführung ist als besonderer Vorteil zu erwähnen, daß die Oxidationsreaktion temperatur- oder druckabhängig über die Sauerstoffdosierung gesteuert werden kann. Vorzugsweise regelt man die Sauerstoffzugabe so, daß die Reaktionstemperatur im obengenannten Bereich von 30 °C bis 70 °C bleibt.

Als inerte, das heißt bei den jeweils gewünschten Verfahrensbedingungen nicht reagierende Gase können Edelgase wie Helium oder Argon und Kohlendioxid, insbesondere aber Stickstoff, aber auch beliebige Mischungen derartiger Gase eingesetzt werden. Der Sauerstoffgehalt in der Gasmischung beträgt dabei vorzugsweise 1 Vol.-% bis 30 Vol.-%, insbesondere von 3 Vol.-% bis 10 Vol.-%. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhaltet die Zuführung von Sauerstoff durch das Aufpressen von Luft.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß im Reaktionssystem vor Beginn der Oxidationsreaktion ein Druck von weniger als 10 bar, insbesondere von 2 bar bis 6 bar, bei der gewünschten Reaktionstemperatur durch Aufpressen eines genannten Inertgases eingestellt wird und anschließend Sauerstoff oder ein Gemisch aus Sauerstoff mit einem genannten Inertgas, mehrfach, gewünschtenfalls kontinuierlich, aufgepresst wird. Die Zugabe von Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid kann dabei vor oder nach der Sauerstoffzugabe beziehungsweise dem Beginn der Sauerstoffzugabe erfolgen. Dabei kann es erforderlich sein, das Reaktionsgefäß nach dem anfänglichen Aufpressen des Inertgases auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufzuheizen. Während des Ablaufs der Oxidationsreaktion, die zweckmäßig unter intensiver Durchmischung der Reaktionspartner erfolgt, kann die Reaktionstemperatur in der Regel ohne äußere Heizung allein durch die Zugabemenge des Sauerstoffs gehalten werden.

Die Oxidation des Polysaccharids kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung im Suspensionsverfahren, bei dem es als Suspension in einer

...

unter den Reaktionsbedingungen weitgehend inerten Flüssigkeit eingesetzt wird, erfolgen.

Bei der Oxidation im Suspensionsverfahren sind als Suspensionsmittel für das Polysaccharid organische Flüssigkeiten geeignet, die einerseits Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid sowie Sauerstoff gut lösen und andererseits diesen gegenüber unter den Reaktionsbedingungen weitgehend inert sind. In Frage kommende Suspensionsmittel sind Kohlenwasserstoffe, vor allem halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Tetrachlorkohlenstoff. Dabei ist eine breite Variation der Suspensionsmittelmenge ohne signifikanten Einfluß auf das Oxidationsergebnis möglich. In der Regel liegt das Gewichtsverhältnis von Suspensionsmittel zu Polysaccharid im Bereich von 3:1 bis 8:1. Nach Beendigung der Oxidationsreaktion wird das Suspensionsmittel, gegebenenfalls nach Entspannen des Überdruckes im Reaktionssystem, vom oxidierten Polysaccharid abgetrennt, was durch einfache Filtration oder Zentrifugieren geschehen kann. Es kann direkt oder gewünschtenfalls nach Aufarbeitung in der Oxidationsreaktion wiederverwendet werden. Das Oxidationsprodukt wird gewünschtenfalls mit einem organischen Lösungsmittel und/oder Wasser beziehungsweise Gemischen aus diesen gewaschen und getrocknet. Der Trocknungsschritt nach dem Waschen mit Wasser kann entfallen, wenn die Weiterverarbeitung des erhaltenen Polycarboxylates zu wasserhaltigen flüssigen oder pastenförmigen Produkten erfolgen soll.

Die Derivatisierung der Polysaccharide kann gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung aber auch in Abwesenheit eines Suspensions- oder Lösungsmittels, das heißt im sogenannten Trockenoxidationsverfahren, durchgeführt werden. Dabei gelangt das Oxidationsmittel - Stickstoffdioxid und Sauerstoff - aus der Gasphase direkt auf die festen, möglichst intensiv durchmischten Substrate zur Einwirkung.

Die Durchmischung kann unter anderem im Fließbett mit durchströmendem, die Oxidationsmittel enthaltendem Gas oder in einer Wirbelschicht unter Einsatz von Intensivmischern, zum Beispiel von Druvatherm^(R)-Mischern der Firma Lödige, erreicht werden.

...

Insbesondere im Falle von Stärke, die im nativen Zustand oft zur Agglomeration und zur in der Fließbetttechnik gefürchteten Kanalbildung neigt, kann dabei das Fließverhalten durch den Zusatz geringer Mengen von insbesondere festen Additiven, zu denen beispielsweise Magnesiumoxid, Calciumfluorid, Calciumphosphat oder pyrogenes Siliziumdioxid, insbesondere das unter dem Namen Aerosil(R) vertriebene Siliziumdioxid, signifikant verbessert werden. In dieser Hinsicht hohe Effekte werden bereits beim Einsatz niedriger Additivmengen von vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,25 Gew.-% bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf zu oxidierendes Polysaccharid, erreicht. So behandelte Stärken zeigen hinsichtlich Durchmischbarkeit ein nahezu Flüssigkeits-analoges Verhalten.

Im Rahmen des Trockenoxidationsverfahrens kann das Reaktionsgemisch nach der eigentlichen Oxidationsreaktion direkt in Wasser aufgenommen und über Wasserwasch- und Filtrationsprozesse gereinigt und isoliert werden. Ein erheblicher Teil der bei Reaktionsende im Reaktionssystem vorliegenden Stickoxide kann auch über einfache Entgasungsprozesse entfernt werden; so führt im Regelfall bereits eine einfache Vakuumbehandlung der Reaktionsmischung ohne wäßrige Aufarbeitung zu Produkten mit akzeptabel niedrigen Nitrit- und Nitratgehalten.

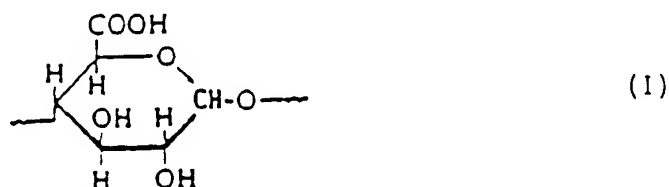
Für das erfindungsgemäße Verfahren ist die Natur des eingesetzten Polysaccharids weitgehend unkritisch. Voraussetzung ist lediglich, daß es primäre Alkoholgruppen enthaltende Kohlenhydrateinheiten enthält. In Frage kommen alle nativen Polyglucosane, insbesondere Stärke und/oder Cellulose, aber auch andere Polysaccharide, zum Beispiel Polygalactomannane wie Guar und Carubin. Die Polysaccharide können auch in chemisch oder physikalisch modifizierter Form verwendet werden, sofern sie noch oxidierbare primäre Alkoholgruppen enthalten. Aus wirtschaftlichen Gründen sind Stärken unterschiedlicher Provenienz, insbesondere Kartoffelstärke, Weizenstärke, Maisstärke oder Tapiokastärke, bevorzugt. Das eingesetzte Polysaccharid enthält vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasser.

Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid wird im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß bei rechnerisch vollständi-

...

ger Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite des Stickstoffdioxids dieses in Mengen von höchstens 2 Molequivalenten, insbesondere 0,1 bis 1 Molequivalenten, bezogen auf den Gehalt an eine primäre Alkoholgruppe enthaltendem Monomerbaustein des Polysaccharids, vorliegt.

Die Oxidationsreaktion des erfindungsgemäßen Verfahrens wird unter Einsatz der genannten Polyglucosane vorzugsweise über einen solchen Zeitraum geführt, daß das Oxidationsprodukt im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I



besteht, was einem Carboxylgruppengehalt von mindestens 4 Gew.-% entspricht.

Durch ein derartiges Verfahren erhält man Polycarboxylate auf Polyglucosan-Basis, welche die oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I vorzugsweise zu wenigstens 25 Mol-%, insbesondere zu wenigstens 35 Mol-% bis 40 Mol-% im Molekül enthalten, wobei als weiterer Vorteil keine wesentlichen Mengen anderer Oxidations-Folgeprodukte vorliegen.

Hoch oxidierte Produkte, das heißt solche mit einem Gehalt an Einheiten gemäß Formel I von bis zu etwa 95 Mol-%, insbesondere bis 100 Mol-%, bevorzugt im Bereich von etwa 70 Mol-% bis 100 Mol-%, entsprechend einem Carboxylgruppengehalt von bis zu ca. 25 Gew.-%, werden beispielsweise beim Suspensionsverfahren bei Verwendung von Stärke in einer Aufschlämmung in Tetrachlorkohlenstoff unter Einsatz von etwa 0,5 Molequivalenten Stickstoffdioxid bei 2 bar bis 6 bar und 50 °C innerhalb von etwa 4 Stunden bis 6 Stunden.

Im Anschluß an die Oxidationsreaktion und die gewünschtenfalls vorgenommene Aufarbeitung wie beschrieben ist es möglich, wenigstens einen Teil der Carboxylgruppen des Oxidationsprodukts durch Behandeln mit einem basischen Reagenz zu neutralisieren, das heißt von der Säure- in die Salz-

form zu überführen. Als Neutralisationsmittel wird vorzugsweise eine wäßrige Lösung, die Alkalihydroxid, Ammoniumhydroxid und/oder organische Base enthält, verwendet. Auch direkt im Anschluß an die Oxidationsreaktion ist die Neutralisation möglich, beispielsweise durch Begasen des Reaktionsgefäßes mit Ammoniak. Die Salzbildung ist auch unter reduzierenden Bedingungen, beispielsweise unter Verwendung von Natriumborhydrid, möglich. Vorzugsweise wird das Neutralisationsmittel in solchen Mengen eingesetzt, daß sämtliche Carboxylgruppen des Oxidationsprodukts in die Salzform überführt werden. Dabei ist sowohl die Zugabe des Oxidationsproduktes zum Neutralisationsmittel als auch die Zugabe des Neutralisationsmittels zum Oxidationsprodukt möglich. Die Salzbildung kann auch unter den Bedingungen der Anwendung beziehungsweise Weiterverarbeitung der Polycarboxylate in deren Säureform erfolgen, beispielsweise bei der Herstellung oder dem Einsatz von Wasch- oder Reinigungsmitteln durch übliche alkalische Bestandteile derartiger Mittel.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polycarboxylate werden vorzugsweise als Builder oder Co-Builder in Wasch- oder Reinigungsmitteln verwendet. In derartigen Mitteln werden sie vorzugsweise als Co-Builder in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 7 Gew.-%, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Mittels, die Zeolith als Haupt-Builder enthalten, verwendet. Besonders bevorzugt werden sie in letztgenannten Mitteln verwendet, die Zeolith-NaA, wie er beispielsweise im Zusammenhang mit Textilwaschmitteln in der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 beschrieben ist, als Haupt-Builder und erfindungsgemäß hergestellte Polycarbonsäuren oder deren Salze in Mengenverhältnissen von 2:1 bis 5:1 enthalten. Die Zusammensetzung der Wasch- und/oder Reinigungsmittel kann ansonsten im Rahmen bekannter Rezepturen praktisch beliebig gewählt werden.

B e i s p i e l e

Beispiel 1

275,2 g Kartoffelstärke (1,6 mol bezogen auf Anhydroglucoseeinheit) mit einem Feuchtigkeitsgehalt von ca. 6 Gew.-% wurden in 825 g Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und in einen 2 l-Rührautoklaven überführt. Nach

...

Evakuieren des Autoklaven und Spülen mit Stickstoff wurden 36,8 g kondensiertes Distickstofftetroxid (0,4 mol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 30 Minuten auf 50 °C aufgeheizt. Der Innendruck im Autoklaven betrug 0,5 bar (eingestellt mit Stickstoff). Durch Aufdrücken von Sauerstoff wurde ein Druck von 6 bar eingestellt. Das Aufdrücken von Sauerstoff wurde wiederholt, sobald der Druck im Autoklaven auf 2 bar abgefallen war. Nach 6 Stunden wurde der Autoklav auf Raumtemperatur gekühlt, entspannt und das Reaktionsgemisch mit 1 l entmineralisiertem Wasser versetzt. Die Suspension des Oxidationsproduktes wurde über eine Glasfilternutsche filtriert. Das Produkt wurde zunächst mit Aceton, anschließend mit Wasser bis zur neutralen Reaktion der Waschflüssigkeit gewaschen, mit Aceton entwässert und getrocknet (70 °C, Vakuumtrockenschrank). Man erhielt 257 g weißes, pulverförmiges Polycarboxylat mit einer Säurezahl von 245, entsprechend einem durchschnittlichen Gehalt von etwa 0,75 Carboxylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit.

Die Bestimmung der Säurezahl des hier erhaltenen Produkts wie auch aller anderen Polysaccharid-Oxide wurde wie folgt vorgenommen:

Ca. 0,5 g bis 0,75 g Oxidat werden in 50 ml entmineralisiertem Wasser suspensiert. Die Suspension wird mit 10 ml 0,5 n alkoholischer Kaliumhydroxidlösung versetzt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Produkte mit Säurezahlen größer ca. 60 gehen dabei in Lösung. Überschüssiges Kaliumhydroxid wird mit 0,5 n wässriger Salzsäure gegen Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert.

Die Angabe der Säurezahl erfolgt in Milligramm KOH pro Gramm Polysaccharid-Oxidat.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 73,6 g (0,8 mol) kondensiertem Distickstofftetroxid wiederholt, wobei Sauerstoff so in den Autoklaven gepresst wurde, daß innerhalb der ersten Stunde der Reaktion ein Innendruck von 2 bar einhalten wurde, der innerhalb der nächsten Stunde auf 6 bar angehoben wurde. Nach einer Reaktionszeit von 4,5 Stunden war kein Sauerstoff-

...

verbrauch, merklich am Druckabfall, mehr festzustellen. Das wie in Beispiel 1 aufgearbeitete Reaktionsprodukt (Ausbeute 256 g) besaß eine Säurezahl von 324, entsprechend einem durchschnittlichen Gehalt von etwa 1 Carboxylgruppe pro Anhydroglucoseeinheit.

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 137,6 g (0,8 mol bezogen auf Anhydroglucoseeinheit) Kartoffelstärke wiederholt, wobei vor dem Aufheizen auf 50 °C mit Sauerstoff im Autoklaven ein Innendruck von 10 bar eingestellt und das Reaktionsgemisch anschließend 6 Stunden bei 50 °C gerührt wurde. Dabei fiel der Innendruck im Verlauf von 1 Stunde auf 1 bar und nach Aufpressen von Sauerstoff bis zu einem Druck von 5 bar in Verlauf von weiteren 2 Stunden auf einen dann konstanten Wert von 3,5 bar ab. Man erhielt nach Aufarbeitung wie beschrieben 127,5 g Oxidationsprodukt mit einer Säurezahl von 343, entsprechend einem durchschnittlichen Gehalt von etwa 1,1 Carboxylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit.

Beispiel 4 - 7

Nach dem in Beispiel 2 angeführten Verfahren wurden jeweils 275,2 g Weizenstärke, Maisstärke, Tapiokastärke und Guarmehl zu Polycarboxylaten oxidiert, isoliert und aufgearbeitet. Man erhielt die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Ausbeuten der durch ihre Säurezahl gekennzeichneten Produkte.

Beispiel	Polysaccharid	Ausbeute [g]	Säurezahl
4	Weizenstärke	254,5	263
5	Maisstärke	256,8	347
6	Tapiokastärke	255,8	326
7	Guarmehl	188,5	261

...

Die gemäß den Beispielen 1 bis 7 hergestellten Produkte wurden durch Zugabe stöchiometrischer Mengen wäßriger Natriumhydroxidlösung oder wäßriger Ammoniumhydroxidlösung in ihre Natrium- beziehungsweise Ammoniumsalze überführt. Diese waren in kaltem Wasser gut löslich.

Beispiel 8

137,6 g Kartoffelstärke (0,8 mol bezogen auf Anhydroglucoseeinheit) mit einem Feuchtigkeitsgehalt von ca. 6 Gew.-% wurden in einen 2 l-Rührautoklaven gegeben, der nach Verschließen evakuiert wurde. Die Stärke wurde unter intensivem Durchmischen auf 40 °C aufgeheizt. 36,8 g kondensiertes Distickstofftetroxid (0,4 mol) wurden in den Autoklaven verdampft, die Temperatur der Reaktionsmischung wurde auf 50 °C erhöht. Der Innendruck wurde durch Aufpressen von Stickstoff auf 6 bar eingestellt und durch Aufpressen von Sauerstoff auf 7 bar erhöht. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden bei 50 °C und einem Druck von 5 bar bis 7 bar, der durch mehrfaches Aufpressen von Sauerstoff, jeweils nach einem Druckabfall um 1 bar bis 2 bar einreguliert wurde, gehalten. Nach Aufarbeitung analog Beispiel 1 erhielt man 131 g Polycarboxylat mit einer Säurezahl von 340, entsprechend einem durchschnittlichen Gehalt von etwa 1,05 Carboxylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit, als weißes Pulver.

Beispiel 9

Zum Vergleich wurde Beispiel 1 in der Weise wiederholt, daß man nach dem Befüllen mit Distickstofftetroxid einen Innendruck von 1 bar durch Aufpressen von Stickstoff einstellte, innerhalb von 30 Minuten auf 50 °C aufheizte und 6 Stunden bei dieser Temperatur rührte. Dabei stieg der Innendruck kontinuierlich bis auf 4,2 bar an. Nach Isolierung und Aufarbeitung wie beschrieben erhielt man 268 g eines Oxidationsproduktes mit einer Säurezahl von 83, entsprechend einem durchschnittlichen Gehalt von etwa 0,25 Carboxylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit.

Beispiel 10

Zum Vergleich wurde Beispiel 8 in der Weise wiederholt, daß der Innendruck im Autoklaven nach Aufheizen des Reaktionsgemischs durch Aufpressen von Stickstoff auf 3 bar eingestellt wurde und dem Reaktionssystem im Verlauf der Reaktion (5 Stunden bei 50 °C) kein Sauerstoff zugeführt wurde. Der Druck stieg während dieser Zeit auf 4 bar an. Nach Aufbereitung erhielt man 128 g Polycarboxylat als weißes Pulver mit einer Säurezahl von 150, entsprechend einem durchschnittlichen Gehalt von etwa 0,45 Carboxylgruppen pro Anhydroglucoseeinheit.

Der Vergleich der Beispiele 9 und 10 mit den Beispielen 1 bis 8 zeigt, daß bei Zusatz von Sauerstoff zur Reaktionsmischung eine signifikante Erhöhung des Carboxylgruppengehalts im oxidierten Polysaccharid innerhalb akzeptabler Reaktionsbedingungen, insbesondere innerhalb einer relativ kurzen Reaktionszeit, bewirkt.

Beispiel 11:

10 kg Kartoffelstärke (Wassergehalt: 4,1 Gew.-%) und 0,1 kg Aerosil(R) wurden in einem 50-Liter-Druvatherm(R)-Mischer (Fa. Lödige, Typ DVT; Reaktor mit horizontal angeordnetem Schleuderwerk mit pflugscharähnlichen Schleuderschaukeln) gegeben und intensiv durchmischt (Drehzahl der Schleuderwerke: 50 Upm, die bei allen nachfolgenden Verfahrensschritten eingehalten wurden). Nach Evakuierung des Reaktors wurden bei laufendem Schleuderwerk und unter Kühlung mit Wasser 2,85 kg Stickstoffdioxid aus einer mit Distickstofftetroxid gefüllten Stahlflasche in den Reaktor verdampft. Bei einer Innentemperatur von 30 °C stellte sich dabei ein Innendruck von 1 bar ein. Der Innendruck wurde durch Aufpressen von Stickstoff auf 4 bar erhöht. Nach Aufheizen des Reaktionsgemisches auf 50 °C wurden bei dieser Temperatur 2,4 kg Sauerstoff im Verlauf von 5 Stunden portionsweise so in den Reaktor gedrückt, daß ein Innendruck von maximal 6 bar nicht überschritten wurde.

...

Nach weiteren 30 Minuten wurde der Reaktorinhalt auf 20 °C abgekühlt. Anschließend wurde der Reaktor über einen mit wäßriger Natronlauge gefüllten Gaswäscher entspannt.

Nach dem Entspannen wurden 30 l entmineralisiertes Wasser in den Reaktor gefüllt. Die resultierende Carboxylstärke-Suspension wurde abgelassen und filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrfach mit Wasser gewaschen, mit Aceton entwässert und bei 70 °C im Vakuum getrocknet.

Erhalten wurden 9,7 kg eines weißen Pulvers mit einer Säurezahl von 326.

P a t e n t a n s p r ü c h e

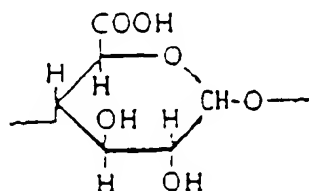
1. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen aus Polysacchariden durch Oxidation mit Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid unter Umwandlung zumindest eines Teils der primären Alkoholgruppen der Polysaccharide in Carboxylgruppen sowie gegebenenfalls wenigstens anteilsweiser Neutralisation der entstehenden Carbonsäuregruppen, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsreaktion bei einer Temperatur oberhalb Raumtemperatur in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsreaktion bei Temperaturen von 30 °C bis 70 °C, insbesondere 40 °C bis 60 °C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsreaktion in einem geschlossenen Reaktionssystem bei Drucken von 1 bar bis 10 bar, insbesondere von 2 bar bis 6 bar, gemessen bei der Reaktionstemperatur, durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Reaktionssystem durch Aufpressen von gasförmigem Sauerstoff, das einmalig beim Reaktionsbeginn oder mehrfach, gewünschtenfalls kontinuierlich, während der Reaktion erfolgt, eingestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Sauerstoff in Mischung mit mindestens einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Gas eingesetzt wird, wobei der Sauerstoffanteil in der Gasmischung 1 Vol.-% bis 30 Vol.-%, insbesondere von 3 Vol.-% bis 10 Vol.-% beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als inertes Gas Helium, Argon, Kohlendioxid, insbesondere Stickstoff, oder ein Gemisch aus diesen eingesetzt wird.

...

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Reaktionssystem durch Aufpressen von Luft eingestellt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß im Reaktionssystem vor Beginn der Oxidationsreaktion ein Druck von weniger als 10 bar, insbesondere von 2 bar bis 6 bar durch Aufpressen eines Inertgases, insbesondere Stickstoff, Helium, Argon, Kohlendioxid oder eines Gemisches aus diesen, eingestellt wird und nach Beginn der Reaktion Sauerstoff oder ein Gemisch aus 1 Vol.-% bis 30 Vol.-%, insbesondere von 3 Vol.-% bis 10 Vol.-%, Sauerstoff mit einem genannten Inertgas, mehrfach, gewünschtenfalls kontinuierlich, aufgepresst wird, so daß der Sauerstoff-Partialdruck im Reaktionssystem 0,1 bar bis 10 bar, insbesondere 0,5 bar bis 6 bar beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid in Form einer Suspension in einer unter den Reaktionsbedingungen weitgehend inerten Flüssigkeit eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als unter den Reaktionsbedingungen weitgehend inerte Flüssigkeit ein halogenierter Kohlenwasserstoffen, insbesondere Tetrachlorkohlenstoff, eingesetzt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid in Abwesenheit eines Suspensions- oder Lösungsmittels, gegebenenfalls in Anwesenheit eines die Fließfähigkeit verbessernden festen Additivs, eingesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv unter Magnesiumoxid, Calciumfluorid, Calciumphosphat, pyrogenem Siliziumdioxid und deren Mischungen ausgewählt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,25 Gew.-% bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf zu oxidierendes Polysaccharid, eingesetzt wird.

...

- 14.. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidationsreaktion in einem Fließbett oder in einer Wirbelschicht des zu oxidierenden Polysaccharids unter Einsatz von durchstromendem, das Oxidationsmittel enthaltendem Gas durchgeführt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid ein Polyglucosan nativen Ursprungs, insbesondere Stärke und/oder Cellulose, ist.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polysaccharid eine native Stärke, ausgewählt aus Kartoffelstärke, Weizenstärke, Maisstärke, Tapiokastärke und deren Gemischen, ist.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß Stickstoffdioxid/Distickstofftetroxid in solchen Mengen eingesetzt wird, daß bei rechnerisch vollständiger Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite des Stickstoffdioxids dieses in Mengen von höchstens 2 Molequivalenten, insbesondere 0,1 bis 1 Molequivalenten, bezogen auf den Gehalt an eine primäre Alkoholgruppe enthaltendem Monomerbaustein des Polysaccharids, enthalten ist.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß als Polysaccharid ein Polyglucosan eingesetzt wird und die Oxidationsreaktion über einen solchen Zeitraum durchgeführt wird, daß das Oxidationsprodukt im statistischen Mittel zu wenigstens 15 Mol-% aus oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I



(I)

besteht.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsprodukt die oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I zu

...

wenigstens 25 Mol-%, vorzugsweise zu wenigstens 35 Mol-% bis 40 Mol-% im Molekül enthält, wobei weiterhin bevorzugt keine wesentlichen Mengen anderer Oxidations-Folgeprodukte vorliegen.

20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsprodukt selektiv oxidierte Polyglucosane auf Cellulose- und/oder Stärkebasis vorliegen, die einen Gehalt an oxidierten Anhydroglucoseeinheiten der Formel I bis zu etwa 95 Mol-%, insbesondere im Bereich von etwa 40 Mol-% bis 80 Mol-%, aufweisen.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß anschließend an die Oxidationsreaktion mindestens ein Teil der Carboxylgruppen des Oxidationsprodukts durch Behandeln mit einer wäßrigen Lösung, die Alkalihydroxid, Ammoniumhydroxid und/oder organische Base enthält, neutralisiert wird.
22. Verwendung von Polycarbonsäuren oder deren Salzen, hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, als Builder oder Co-Builder in Wasch- oder Reinigungsmitteln.
23. Verwendung nach Anspruch 22 als Co-Builder in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 7 Gew.-%, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Mittels, in Zeolith als Haupt-Builder enthaltenden Wasch- oder Reinigungsmitteln.
24. Verwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel Zeolith-NaA als Hauptbuilder und Polycarbonsäuren oder deren Salze, hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, in Mengenverhältnissen von 3:1 bis 4:1 enthält.

...

PCT/EP 93/00244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl. 5 C08B37/00; C08B31/18; C08B15/04; C11D3/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int. Cl. 5 C08B; C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE, A, 967144 (H. PAULING) 10 October 1957 see example 1	1,2,11,15
Y		11,14
Y		22-24
Y	DE, A, 941282 (H. PAULING) 5 April 1956 see claims; example 1	11,14
Y	EP, A, 0455522 (ROQUETTE FRERES) 6 November 1991 see claims 1,9,10,11	22-24
X	US, A, 3478752 (T.S. BRISKIN) 18 November 1969 see column 4, line 28 - line 37; claims; example 2	1-3,15
A	US, A, 2472590 (W.O. KENYON) 7 June 1949 (cited in the application) see column 1, line 40 - column 2, line 9; claims; examples	1,9-11, 14-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
23 April 1993 (23.04.93)		19 May 1993 (19.05.93)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9300244
SA 69514

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 23/04/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-967144		BE-A- 527849	
DE-A-941282		None	
EP-A-0455522	06-11-91	FR-A- 2659979	27-09-91
US-A-3478752	18-11-69	None	
US-A-2472590		None	

EPO FORM P0079

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C08B37/00; C08B31/18; C08B15/04; C11D3/22		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C08B ; C11D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	DE,A,967 144 (H. PAULING) 10. Oktober 1957 siehe Beispiel 1	1,2,11, 15
Y		11,14
Y		22-24
Y	DE,A,941 282 (H. PAULING) 5. April 1956 siehe Ansprüche; Beispiel 1	11,14
Y	EP,A,0 455 522 (ROQUETTE FRÈRES) 6. November 1991 siehe Ansprüche 1,9,10,11	22-24
X	US,A,3 478 752 (T.S. BRISKIN) 18. November 1969 siehe Spalte 4, Zeile 28 - Zeile 37; Ansprüche; Beispiel 2	1-3,15
<p>⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Altes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
23. APRIL 1993		19.05.93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		MAZET J.-F.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,2 472 590 (W.O. KENYON) 7. Juni 1949 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 40 - Spalte 2, Zeile 9; Ansprüche; Beispiele -----	1,9-11, 14-16

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9300244
SA 69514

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23/04/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-967144		BE-A- 527849	
DE-A-941282		Keine	
EP-A-0455522	06-11-91	FR-A- 2659979	27-09-91
US-A-3478752	18-11-69	Keine	
US-A-2472590		Keine	

EPO FORM P003

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82